

A1

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

O 23 b

12 A 231.6

昭47-16522

⑩ 特 許 公 報

⑫ 公告 昭和47年(1972) 5月 16日

発明の数 2

(全 4 頁)

1

⑬ 電気亜鉛メッキ法

⑭ 特 願 昭 4 4 - 3 5 7 6 9

⑮ 出 願 昭 4 4 (1 9 6 9) 5 月 1 2 日

⑯ 発 明 者 神田勝美

下松市西豊井 1 9 5 0

同 海部孝志

下松市東豊井 1 2 5 5

⑰ 出 願 人 東洋鋼板株式会社

東京都千代田区霞が関 1 の 4 の 3 10

代 理 人 弁理士 小林正

発明の詳細な説明

本発明は金属、たとえば鋼板の電気亜鉛メッキにおいて、コバルト、またはコバルトとモリブデン、タングステン、鉄などの水溶性の化合物である添加剤の1種または2種以上を含む浴で電気メッキを行ない、メッキ皮膜中にコバルト、またはコバルトとモリブデン、タングステン、鉄などの化合物を含有させることによつて耐食性と塗膜密着性を向上させることに関するものである。

金属、たとえば鋼板の防錆のために安価で、耐食性にすぐれている亜鉛の電気メッキが広く応用されている。ただしその欠点は屋内、あるいは屋外に放置したり、水や塩水を噴霧すると白錆が発生することである。その原因は空気中の炭酸ガスや、水などと反応して腐食生成物を生ずるためだといわれている。また、亜鉛の表面に塗装した場合、亜鉛と塗料の化合反応、あるいは亜鉛の腐食によつて塗装後の経時とともに塗膜密着性の劣化が著しく進行し、塗膜が剝離しやすい傾向がある。

この解決策として、古くから多くの試みがなされたが電気亜鉛メッキ浴そのもので白錆発生を抑制する方法、あるいは塗膜密着性の劣化を抑制する方法はなく、そのほとんどは電気亜鉛メッキしたのち後処理でクロム酸系、あるいはリン酸系の溶液に浸漬する方法、あるいは塗布する方法によ

2

つて、白錆を抑制し、塗膜密着性の劣化を抑制しているのが実情である。

本発明の目的は、後処理を行なわないで、前記の後処理をしたものと同程度か、あるいはそれ以上に耐食性と塗膜密着性にすぐれた電気亜鉛メッキ皮膜を得ることにある。

本発明の方法としては、公知の電気亜鉛メッキ浴中にコバルト、またはコバルトとモリブデン、タングステン、鉄の化合物の1種または2種以上を加え、その溶液で電気メッキを行ない、メッキ皮膜中にこれらの金属の化合物を含有させ、耐食性と塗膜密着性にすぐれたメッキ皮膜を得る方法である。

本発明の適用可能な亜鉛メッキ浴は、アルカリ浴に対しては効果がなく、酸性亜鉛メッキ浴に対してのみ効果がある。酸性浴としては、たとえば硫酸亜鉛を主成分とする硫酸浴、塩化亜鉛を主成分とする塩化浴、ホウフッ化亜鉛を主成分とするフッ化浴、酢酸亜鉛を主成分とする酢酸浴などがあげられる。

添加剤の主成分であるコバルトの化合物としては硫酸塩、酢酸塩、塩化物、硝酸塩、水酸化物などのように水溶性のもの、または公知の酸性亜鉛メッキの浴に溶解するものが含まれる。そのほかの添加剤であるモリブデン、タングステン、鉄の化合物には、モリブデン酸アンモン、タングステン酸アンモン、モリブデン酸ソーダ、タングステン酸ソーダ、硫酸鉄、塩化鉄などの水溶性のものが含まれる。

添加量については、コバルトの化合物を添加する場合と、コバルトの化合物と他の添加剤とを混合して使用する場合について述べることに、コバルトの化合物を添加する場合、コバルトとして5～50g/lの範囲が適当である。

もちろんコバルトの異なる化合物を混合して使用しても、コバルトとして5～50g/lの範囲にあればさしつかえない。コバルトの量が5g/l

3

以下になれば塗膜密着性の効果は充分でなく、一方 50 g/l 以上になると効果が飽和するのでその必要がない。またコバルトの化合物に他の添加剤を混合して使用すると、さらに効果的である。この場合、コバルトとして $0.3 \sim 20\text{ g/l}$ の範囲が適当であり、これに混合する他の添加剤の添加量は、モリブデンやタングステンの化合物を混合して添加する場合は、モリブデンまたはタングステンとして $0.05 \sim 3\text{ g/l}$ の範囲が適当であり、鉄の化合物を添加する場合、鉄として $5 \sim 50\text{ g/l}$ の範囲が適当である。コバルトが 0.3 g/l 以下の場合は塗膜密着性の効果が充分でなく、一方 20 g/l 以上になると効果は飽和するのでその必要がない。他の添加剤と組合わせるとモリブデン、タングステン、鉄の化合物の添加によつて、コバルトの低濃度においても耐食性と塗膜密着性にすぐれた皮膜を得ることができる。また耐食性がコバルトの化合物を単独に添加した場合に比べて効果的である。またグリコン酸ソーダ、クエン酸ソーダなどの錯化剤を添加すると、さらに効果的な場合もある。その他の条件は一般に実施されている酸性亜鉛メッキ処理条件で充分である。

形成されるメッキ皮膜の色は公知の電気亜鉛メッキ浴から得られたメッキ皮膜の色と異なり、処理条件によつて黒色、茶色、青色などを示す。外観の色は耐食性と塗膜密着性に密接な関係があり着色度が大きいほど耐食性と塗膜密着性がすぐれている傾向がある。

本発明による効果は、コバルト、タングステン、モリブデン、鉄を含まない公知の電気亜鉛メッキ浴で処理した板と、本発明のメッキ板との耐食性を同一メッキ量で比較すると、JIS規格による塩水噴霧試験では赤錆発生までの時間は2～4倍の耐食性を示した。また温度 40°C 、相対湿度90%の雰囲気中に積み重ねて24時間放置した場合、公知の電気亜鉛メッキ浴で処理したものは全面に白錆の発生が認められたが、本発明の処理をしたものは白錆の発生は認められなかつた。塗膜密着性の劣化についてはメラミン系塗料を 200 mg/dm^2 になるように塗装焼付けたのち、水道水に浸漬し、流水試験を行なつた場合、公知の電気亜鉛メッキを施したものは1週間でブリストアが発生し、セロテープで剝離すると塗膜が全面剝

4

離した。またクロメート処理したものは1カ月でブリストアが発生したが、本発明の処理をしたものは4カ月を経過してもブリストアの発生は認められず、セロテープによる塗膜の剝離も認められなかつた。JIS規格に規定された塩水噴霧試験においても流水試験の場合と同様に本発明のメッキ板が公知の電気亜鉛メッキ板や、その上にさらにクロメート処理したものよりもすぐれた塗膜密着性を示した。

このように本発明の処理を行なうと白錆の発生と、塗膜密着性の劣化が著しく抑制されるので、後処理のような別の操作が不要になり、単純化される利点がある。

なお、本発明の処理をしたあと、さらにクロメート処理をする場合には相乗効果によつて、著しく耐食性と塗膜密着性が改善される。

このように耐食性と塗膜密着性が向上する原因としては酸性亜鉛メッキ浴中にコバルト、あるいはコバルトとモリブデン、タングステン、鉄などの化合物を添加することにより、亜鉛メッキ皮膜中にこれらの添加剤の金属の吸化物が形成され、これらの吸化物を有する割合はメッキの表面層になる程大きく、これらの吸化物が耐食性と塗膜密着性を改善しているものと考えられる。

次に本発明の方法を実施例で示す。

実施例 1

軟鋼板を常法の脱脂、酸洗を行なつたのち本発明を処理した。

本発明の処理

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	20 g/l
硫酸コバルト(コバルトとして)	20 g/l
温度	45°C
電流密度	20 A/cm^2
処理時間	15 秒

得られた皮膜は黒色をおびており、JIS規格に規定された塩水噴霧試験での耐食性は24時間経過しても赤錆の発生は認められなかつたが、本発明の処理浴から硫酸コバルトを除いた公知の電気亜鉛メッキ浴で処理したものは全面に赤錆の発生が認められた。塗膜密着性試験ではメラミン系塗料を 200 mg/dm^2 になるように塗布焼付し、カミソリで原板に達するように切り込みを入れて、水道水に浸漬する流水試験の結果、本発明の処理

5

をしたものは4カ月を経過してもプリスターの発生は認められず、セロテープでも塗膜の剝離は認められなかつたが、前述の公知の電気亜鉛メッキ浴で処理したものは1週間でプリスターの発生が認められ、セロテープで塗膜は全面剝離した。また前述の公知の電気亜鉛メッキ浴で処理したものに、さらにクロメート処理したものは1カ月で切込みの付近にプリスターが多く発生し、セロテープで切込みの部分の塗膜が剝離した。

実施例 2

実施例1と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なったのち、次に示す本発明の処理をした。

本発明の処理

塩化亜鉛	250 g/l
塩化アルミニウム	30 g/l
塩化アンモニウム	20 g/l
塩化コバルト(コバルトとして)	1 g/l
タングステン酸アンモニウム (タングステンとして)	2 g/l
温度	40℃
電流密度	20 A/dm ²
処理時間	15秒

得られた皮膜は実施例1と同様に耐食性と塗膜密着性がすぐれている。

実施例 3

実施例1と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なったのち、次に示す本発明の処理をした。

本発明の処理

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	20 g/l
硫酸コバルト(コバルトとして)	2 g/l
モリブデン酸アンモニウム (モリブデンとして)	0.25 g/l
温度	45℃
電流密度	20 A/dm ²
処理時間	15秒

得られた皮膜は黄色をおびた黒色を示し実施例1と同様にすぐれた耐食性を示した。塗膜密着性試験としてメラミン系塗料を200 mg/dm²になるように塗装焼付して実施例1と同様な流水試験では本発明の処理をしたものは4カ月を経過してもプリスターの発生は認められなかつたが、本発明の処理浴からモリブデン酸アンモンを除いた浴で処理したものは1週間でプリスターの発生が認

6

められた。また本発明の処理浴から硫酸コバルトを除いた浴で処理したものは3週間でプリスターの発生が認められた。本発明の処理からモリブデン酸アンモンと硫酸コバルトを除いた公知の電気亜鉛メッキ浴で処理したものは1週間でプリスターが発生しセロテープで塗膜は全面剝離した。

実施例 4

実施例1と同様な本発明の処理を行なったのち、水洗して、水に濡れたままの状態 で次に示すよう

なクロメート処理をした。

クロメート処理条件

無水クロム酸	20 g/l
硫酸	1 g/l
温度	40℃
浸漬時間	2秒

得られた皮膜は青色をおびた黒色を示し、塩水噴霧試験では150時間経過しても赤錆の発生は認められなかつたが、前述の公知の電気亜鉛メッキ浴で亜鉛メッキしたのち(但し同一メッキ量)、同様なクロメート処理をしたものは、70時間で赤錆の発生が認められた。またクロメート処理した同じメッキ板をそれぞれ温度200℃で30分間空焼きした場合、本発明の処理をしたメッキ板は塩水噴霧試験では、40時間経過しても赤錆の発生は認められなかつたが、前述の公知の電気亜鉛メッキ浴で処理したメッキ板は24時間で全面に赤錆が発生した。

実施例 5

実施例1と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なったのち、次に示す本発明の処理をした。

本発明の処理

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	30 g/l
硫酸コバルト(コバルトとして)	4 g/l
硫酸第一鉄(鉄として)	50 g/l
温度	45℃
電流密度	20 A/dm ²
処理時間	10秒

得られた皮膜は灰色を示し、塗膜密着性は、実施例1と同様な流水試験では、4カ月経過してもプリスターの発生は認められなかつたが、本発明の浴から硫酸第一鉄を除いた浴でメッキしたものは1週間でプリスターが発生した。また本発明の処理浴から硫酸コバルトを除いた浴で処理したも

7

のは1週間でブリスターが発生した。本発明の処理浴から硫酸コバルト、硫酸第一鉄を除いた公知の浴で処理したものは1週間でブリスターが発生した。

特許請求の範囲

1 酸性電気亜鉛メッキ浴にコバルトの水溶性化合物を1種、または2種以上をコバルトとして5

8

～50g/l添加することを特徴とする電気亜鉛メッキ法。

2 酸性電気亜鉛メッキ浴にコバルトの水溶性化合物を1種、または2種以上をコバルトとして

5 0.3～20g/l添加し、さらにモリブデンまたはタングステンまたは鉄の水溶性化合物を添加することを特徴とする電気亜鉛メッキ法。